

Analyse: Ber. für  $C_{34}H_{22}N_6O_2$ .

Procente: C 74.71, H 4.03.

Gef. » » 74.51, » 4.55.

Organ. Laborat. der techn. Hochschule zu Berlin.

# 165. C. Liebermann und O. Kühling: Ueber Hygrinoxim.

(Eingegangen am 30. März.)

Das Hygrin bedarf, namentlich nachdem sich die von uns dargestellte Hygrinsäure<sup>1)</sup> durch die Untersuchungen von Ladenburg<sup>2)</sup> mit keiner der 3 isomeren Piperidincarbonsäuren als identisch erwiesen hat, sehr der weiteren Aufklärung.

Es ist uns neuerdings gelungen, wenigstens die Function des Sauerstoffs im sogen. Hygrin I, welchem die Formel  $C_8H_{15}NO$  zukommt, dadurch als eines Keto- (resp. Aldehyd-) Sauerstoffs zu ermitteln, dass wir das Hygrin mittels Hydroxylamin in ein schön krystallisirtes Oxim überführten.

Die Darstellung ist folgende: 20 g Hygrin I werden mit 10 g salzsaurem Hydroxylamin, 8 g aus Alkohol krystallisirtem festen Kalihydrat und soviel Wasser auf dem Wasserbade erhitzt, dass die Base in der heissen Flüssigkeit gelöst bleibt. Nach 3—4 Stunden wird das Erwärmen unterbrochen und die Lösung über Nacht stehen gelassen, wobei sie eine beträchtliche Menge farbloser Krystallnadeln ausscheidet. Die Mutterlauge dampft man zur Trockne, zieht wiederholt mit siedendem Alkohol aus, wobei das Chlorkalium zurückbleibt, und verjagt aus dem Filtrat den Alkohol. Der hier bleibende Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, den man durch Aufstreichen auf Porzellan, Anreiben mit wenig Wasser und wiederholtes Absaugen auf gefrittetem Porzellan reinigt. So erhält man eine weisse Krystallmasse, die mit der erst ausgeschiedenen identisch ist. Sie wird, wie auch die erst erhaltenen Krystalle, aus siedendem Aether umkrystallisirt und darauf beim Erkalten resp. Verdunsten in hübschen weissen Nadeln oder auch Blättchen erhalten. Für die Analyse wurde die Substanz nochmals aus siedendem Ligroin umkrystallisirt, in dem sie sehr schwer löslich ist.

Hygrinoxim,  $C_8H_{15}N.NOH$ .

Analyse: Ber. für  $C_8H_{15}N_2O$ .

Procente: C 61.54, H 10.25, N 17.95.

Gef. » » 61.36, » 10.48, » 18.24.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 407. <sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 2768.

Die Verbindung ist also nach der Gleichung:



entstanden. Die Ausbeute betrug 50—55 pCt. der theoretischen. Hygrinoxim schmilzt bei 116—120°, verflüchtigt sich aber in geringer Menge schon bei viel niedrigerer Temperatur; bei höherer destillirt es fast unzersetzt. Es ist in Alkohol leicht, etwas schwerer in Wasser, ziemlich schwer in Aether, am schwersten in Ligroin löslich. Es reagirt stark alkalisch. Silberlösung reducirt es, nicht aber Fehling'sche Lösung. Seine Salze mit Mineralsäuren sind zerfliesslich. Das salzsaure Salz scheidet sich zwar aus der Ligroinlösung der Base beim Einleiten von Salzsäuregas krystallinisch aus, zerfliesst aber beim Abgiessen des Ligroins sofort, sodass es nicht zur Analyse gebracht werden konnte. Ein Platindoppelsalz fällt durch Zusatz von Platinchlorid zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes nicht aus; Goldchlorid fällt eine gelbe Milch, allmählich wird Gold reducirt. Sublimatlösung fällt weisse, Kaliumquecksilberjodid gelbe Milch.

Pikrinsaures Hygrinoxim,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$ .

Dagegen giebt die alkoholische Lösung der Base mit kaltgesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung ein in Nadelchen krystallisirendes Pikrat, das aus siedendem Alkohol umkrystallisirbar ist und bei 160° schmilzt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_8$ .

Procente: C 43.63, H 4.93.

Gef.     »     » 43.75,   » 5.03.

Jodwasserstoffsäures Methylhygrinoxim,  $\text{C}_8\text{H}_{15}(\text{CH}_3)\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HJ}$ .

Löst man Hygrinoxim in Methylalkohol und erhitzt am Rückflusskühler mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl kurze Zeit, so entsteht das vorbezeichnete Salz. Aus seiner alkoholischen Lösung wird es durch Aether in schönen weissen, nicht hygroskopischen Nadeln gefällt. Es wurde lufttrocken analysirt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_2\text{OJ}$ .

Procente: C 36.24, H 6.04, J 42.95.

Gef.     »     » 36.83,   » 6.68,   » 42.11.

Die Jodbestimmung wurde durch Fällung der wässrigen Lösung des Salzes mit Silbernitrat ausgeführt. Da hierbei alles Jod als Jodsilber fällt, so liegt ein jodwasserstoffsäures Salz vor.